

I/I WPAT - (C) Derwent

AN - 1997-089155 [09]

XA - C1997-029078

XP - N1997-073340

TI - Polyolefin for non-black laser recording, useful for packaging and car pts. - contains silicate or silica micro:particles and gives white, white-grey or grey characters with satisfactory contrast and definition without visible discolouration

DC - A17 A92 G06 P75

PA - (QUAR-) QUARZWERKE GMBH

IN - CARL D; FENTEN N

NP - 3

NC - 4

PN - ~~EP-754562~~ A2 19970122 DW1997-09 B41M-005/36 Ger 8p *

AP: 1996EP-0111348 19960712

DSR: BE FR NL

- DE19525960 A1 19970123 DW1997-09 C08L-023/02 10p

AP: 1995DE-1025960 19950717

- DE19525958 A1 19970123 DW1997-09 C08L-023/02 6p

AP: 1995DE-1025958 19950717

PR - 1995DE-1025960 19950717; 1995DE-1025958 19950717

CT - No-SR.Pub

IC - B41M-005/36 C08L-023/02 B23K-026/00 B29C-071/04 B44C-001/22

C08J-005/18 C08K-003/34

AB - EP-754562 A

- Polyolefin for non-black laser recording contains 0.2-10 wt.% silicate or SiO₂ with a particle size of 0.01-100 μm .

- Also claimed are: (i) a master batch contg. 20-80 wt.% of the additive; (ii) a method of producing the recordings; (iii) the recordings per sec; and (iv) the use of the additives for laser recording in polyolefins.

- Pref. homo- and copolymers of ethylene, propylene or butylene are suitable. Alkali(ne earth) metal and Al silicates and crystalline or amorphous SiO₂ are used, esp. feldspar, (calcined) kaolin, nepheline-syenite, talc, Ca silicate hydrate, SiO₂, pyrogenic or pptd. SiO₂, cristobalite, diatomaceous earth, kieselguhr and/or glass microspheres. The polyolefin contains 0.5-5, esp. 1-3 wt.% additive. It may be coloured with (in)organic pigments or polymer-soluble dyes.

- USE - The process is useful for marking packaging, e.g. sachets or plastics bottles for beverages, and other packaging for foods, esp. meat, detergents, cosmetics, pharmaceuticals etc. and plastics components, e.g. for the automobile industry, e.g. with the packing date, use-by date, bar codes and other data.

- ADVANTAGE - White, white-grey or grey characters on natural-coloured polyolefins are obtd. These have satisfactory contrast and definition.

There is no intrinsic colour or nacreous effect, which would need costly masking. The additives do not cause visible colour changes.

(Dwg. 0/0)

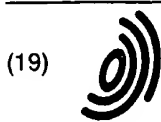
MC - CPI: A04-G01E A08-M09C A09-A02 A11-C04E A12-P01 A12-T04 G06-C06

G06-F03C G06-F04

UP - 1997-09

UE - 1997-09

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 754 562 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.01.1997 Patentblatt 1997/04

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/36**

(21) Anmeldenummer: 96111348.7

(22) Anmeldetag: 12.07.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE FR NL

(30) Priorität: 17.07.1995 DE 19525958
17.07.1995 DE 19525960

(71) Anmelder: **Quarzwerte GmbH**
50226 Frechen (DE)

(72) Erfinder:

- Fenten, Norbert, Dr.
50189 Elsdorf-Heppendorf (DE)
- Carl, Dieter
50354 Hürth (DE)

(74) Vertreter: **Godemeyer, Thomas, Dr.**
Hauptstrasse 58
51491 Overath (DE)

(54) **Polyolefin zur Laserbeschriftung, laserbeschriftete Formkörper und Folien und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Polyolefin zur Laserbeschriftung enthaltend, bezogen auf die Gesamtmenge, 0,2 bis 10 Gew% eines Zusatzstoffes, ausgewählt aus der Gruppe Silikate und Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 100 µm. Die Erfindung umfaßt weiterhin ein Masterbatch aus diesem Polyolefin sowie ein Verfahren zur Herstellung laserbeschrifteter Formkörper oder Folien durch Bestrahlung mit einem CO₂-Laser.

EP 0 754 562 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Polyolefin zur Laserbeschriftung. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Masterbatch, bestehend aus dem laserbeschriftbaren Polyolefin, ein Verfahren zur Herstellung von laserbeschrifteten Formkörpern und Folien und laserbeschriftete Formkörper und Folien.

Aus dem Stand der Technik sind bereits verschiedene Verfahren zur Laserbeschriftung von Polymeren bekannt.

Zur Beschriftung von Kunststoffoberflächen werden verschiedene Lasertypen verwendet. Im UV-Bereich wird der Excimer-Laser bei Wellenlängen von 196, 248, 308 und 351 nm eingesetzt. Weiterhin findet im sichtbaren und nahen IR-Bereich der Neodym-Yag-Laser Anwendung. Dieser besitzt eine Wellenlänge von 532 bzw. 1064 nm. Als weiterer Laser, der im IR-Bereich emittiert, ist der CO₂-Laser zu nennen. Dieser Laser emittiert im fernen IR-Bereich zum Beispiel bei einer Wellenlänge von 10600 nm bzw. 9300 nm.

Die DE A1 39 17 294.5 beschreibt mit Laserlicht beschriftbare, Polyolefine. Diese Materialien enthalten als Zuschlagsstoff 0,2 bis 4,5 Gew% Kupfer(II)-hydroxid-phosphat oder 0,2 bis 2,5 Gew% Molybdän(VI)-oxid. Als Laser wird bevorzugt ein Neodym-Yag-Laser bei einer Wellenlänge von 1064 nm oder ein Excimer-Laser bei Wellenlängen von 308 oder 351 nm verwendet. Mit diesem Verfahren werden auf hochpolymeren Materialien schwarze Beschriftungen mit gutem Kontrast erzielt.

Die DE A1 41 36 994 beschreibt thermoplastische Formmassen mit lasersensitiver Pigmentierung, die als Zusatzstoff 0,001 bis 0,199 Gew% Kupfer-(II)-hydroxid-phosphat enthalten. Dabei werden als Thermoplasten unter anderem auch Polyolefine eingesetzt. Die Laserbeschriftung erfolgt mit Hilfe eines Neodym-Yag-Festkörperlasers mit einer Wellenlänge von 1060 nm. Man erhielt bei laserbeschrifteten Teststücken aus Polypropylen eine schwarze Beschriftung.

Die EP-B1 0 190 997 beschreibt ein Verfahren zur Laserbeschriftung pigmentierter farbiger Polyolefine. Hierbei werden Kunststoffe wie Polyethylen und Polypropylen zunächst mit anorganischen oder organischen Pigmenten oder polymerlöslichen Farbstoffen eingefärbt, wobei diese Farbstoffe bevorzugt im nahen UV- und/oder sichtbaren oder nahen IR-Bereich absorbieren. Anschließend werden diese thermoplastischen Formmassen mit Laserstrahlung beschriftet, wobei das Laserlicht eine Wellenlänge im UV-Bereich (0,25 und 0,38 µm) und/oder im sichtbaren Bereich und/oder im IR-Bereich (0,78 und 2 µm) besitzt. Mit dem Verfahren werden bei Polyolefinen schwarze Beschriftungen erzeugt.

EP-A1 0 111 357 beschreibt ein Verfahren zur Laserbeschriftung von Formkörpern aus Polyolefinen durch Bestrahlung mit einem TEA-CO₂-Laser. Die Intensität des Laserpulses beträgt 333 kW/cm². Das Polyolefin enthält als Zusatzstoff Calciummetasilicat, Aluminiumsilicat oder Kaolin. Mit dem Verfahren wird eine schwarze Beschriftung erzielt.

Mit diesen aus dem Stand der Technik bekannten Laserbeschriftungsverfahren werden ausschließlich dunkle Schriften auf hellem oder farbigem Hintergrund erreicht.

Ohne Zusatz von lasersensitiven Zusatzstoffen sind Polyolefine mit den üblichen Laserbeschriftungssystemen für Kunststoffe nicht oder nur unzureichend beschriftbar, da sie einerseits die Wellenlänge des Laserlichtes in bestimmten Bereichen nicht absorbieren und andererseits die notwendige Schärfe der Markierung durch Lichtstreuung nicht erreicht wird. Dieser Nachteil führt dazu, daß Polyolefine, die aufgrund ihres Aussehens und ihrer Eigenschaften hervorragend für Verpackungszwecke geeignet sind, nur unzureichend mit Lasertechniken beschriftet werden können. Der Grund hierfür ist, daß die Polyolefinmatrix Laserstrahlen in den typischen Wellenlängen von verwendeten Standardlasern wie 284, 351, 532 und 1064 nm nicht oder nur gering absorbiert. Weiterhin wird bei diesen Wellenlängen eine thermische Schädigung des Polymers erzeugt, wodurch es zu einer Gravur und zu einer Schwarzfärbung des Materials kommt.

Verfahren zur Laserbeschriftung von Polyolefinen, mit denen eine gute weiße oder graue Beschriftung erzeugt wird, sind bisher nicht bekannt. Bisher wird bei nicht-schwarzer Laserbeschriftung von hellen und nicht eingefärbten Polyolefinen nur ein sehr schlechter Kontrast und eine sehr schlechte Gleichmäßigkeit erreicht. Dabei wird den Polyolefinen als Zusatzstoff etwa 0,1 Gew% eines Glimmerpigmentes zugegeben, das unter der Bezeichnung Iriodin® (Hersteller: Merck Darmstadt) hergestellt wird. Die flachen Glimmerplättchen werden mit einer dünnen Schicht eines Metalloxids mit hoher Brechzahl beschichtet. Im Kunststoff sind die Pigmentplättchen parallel zur Oberfläche orientiert. Trifft ein Laserstrahl auf diese Pigmentplättchen, so wird ein Teil des Lichts an den Pigmenten reflektiert, der übrige Teil transmittiert. Durch die Geometrie der Plättchen liegen der einfallende und der reflektierende Lichtstrahl dicht beieinander, so daß im Bereich des Laserlichtstrahls die zur Verfügung stehende Energiedichte erhöht und eine Oberflächenschicht des Kunststoffs carbonisiert wird. Dies ergibt eine kontrastreiche schwarze Markierung.

Probleme ergeben sich aber beispielsweise bei der Beschriftung von unverstärkten Polyethylenen oder Polypropylenen mit Iriodin®.

Bei Verwendung des Zuschlagsstoffes Iriodin® in naturfarbenen Polyolefinen kann eine scharfe dunkelgraue bis schwarze Markierung erhalten werden. Der verwendete Glimmer besitzt jedoch den erheblichen Nachteil, daß er dem Kunststoff einen oft unerwünschten Perlglanzeffekt verleiht aufgrund seines reflektierenden Glimmergehaltes. Dieser Effekt muß durch aufwendige zusätzliche Gaben von opaken Pigmenten, wie Titandioxid, überdeckt werden.

Das technische Problem der Erfindung war es daher, die nichtschwarze Laserbeschriftung von Polyolefinen durch

geeigneter Zusatzstoffe zu verbessern, die keinerlei Eigenfärbung oder Perlmutteffekt aufweisen, der in aufwendiger Weise überdeckt werden muß. Weiterhin sollen die weiteren oben beschriebenen Nachteile des Standes der Technik vermieden werden. Insbesondere soll eine weiße oder weiß-graue oder graue Beschriftung auf Formkörpern oder Folien aus naturfarbenen Polyolefinen mit ausreichendem Kontrast und ausreichender Schärfe erzeugt werden.

5 Das technische Problem der Erfindung wird gelöst durch Polyolefine zur nicht-schwarzen Laserbeschriftung, enthaltend bezogen auf die Gesamtmenge 0,2 bis 10 Gew% eines Zusatzstoffes, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew% und besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew% eines Zusatzstoffes, ausgewählt aus der Gruppe Silikate und Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 100 µm, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 µm.

Als Polyolefine werden solche verwendet, die sich von Alkenen mit 2 bis 10 C-Atomen ableiten. Bevorzugt werden 10 Homo- oder Copolymerisate des Ethylens, Propylens oder Butylens verwendet. Polyethylene können hergestellt werden nach dem Hoch-, Mittel- oder Niederdruckverfahren. Weiterhin können Copolymerisate von Ethylen mit Phenylestern, mit Acrylestern oder mit Propylen eingesetzt werden. In besonders bevorzugter Weise werden Polyethylene hoher Dichte (0,94 bis 0,97 g/cm³), Polyolefin als lineares Polyethylen niedriger Dichte (0,91 bis 0,94 g/cm³) eingesetzt. Es können weiterhin auch Polyethylene eingesetzt werden, die Füllstoffe enthalten.

15 Ein weiteres Polyolefin, das in bevorzugter Weise verwendet werden kann, ist Polypropylen, das beispielsweise nach dem Gasphasenverfahren unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt werden kann. Weiterhin sind Copolymerisate des Propylens zu nennen, die beispielsweise aus Propylenhomopolymerisat und Polypropylenocopolymerisat mit einpolymerisiertem C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen bestehen. Als einpolymerisierte C₂- bis C₁₀-Alkene werden beispielsweise Ethylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1 oder Octen-1 oder Gemische dieser verwendet. Bevorzugt sind 20 Ethylen und Buten-1.

Die Herstellung dieser Propylenocopolymerisate erfolgt durch Polymerisation mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren, vorzugsweise in der Gasphase mit den in der Technik gebräuchlichen Polymerisationsreaktoren. Allgemein sind Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen bekannt und werden in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 19, Seiten 167 bis 226, beschrieben.

25 Als Zusatzstoffe werden in bevorzugter Weise Silicate, die ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Aluminium enthalten, verwendet. Siliciumdioxid wird in kristalliner oder amorpher Form verwendet. Als Zusatzstoffe werden bevorzugt solche ausgewählt aus der Gruppe Feldspat, calcinierter Kaolin, Kaolin, Nephelinsyenit, Talkum, Calciumsilicathydrat, Kieselsäure, pyrogene oder gefällte Kieselsäure, Cristobalit, Diatomeenerde, Kieselgur, Mikro-Glaskugeln oder Gemische derselben verwendet. Die Mikro-Glaskugeln besitzen bevorzugt eine 30 Teilchengröße von kleiner gleich 20 µm.

Das zur Laserbeschriftung geeignete Polyolefin kann weiterhin übliche Zusatzstoffe oder Pigmente enthalten. Beispiele von anorganischen Pigmenten, die eine Verfärbung verursachen, sind Weißpigmente, wie Titandioxid, Zinkoxid, Antimontrioxid, Zinksulfid, Lithopone, basisches Bleicarbonat, basisches Bleisulfat oder basisches Bleisilicat, ferner Metalloxid, wie Eisenoxide, Chromoxide, Nickelantimonitanat, Chromantimonitanat, Manganblau, Manganviolett, 35 Cobaltblau, Cobaltchromblau, Cobaltnickelgrau oder Ultramarinblau, Berlinerblau, Bleichromate, Bleisulfochromate, Molybdatorange, Molybdatrot, Metallsulfide, wie Cadmiumsulfid, Arsendisulfid, Antimontrisulfid oder Cadmiumsulfoselenide, Zirkoniumsilicate wie Zirkoniumvanadiumblau und Zirkoniumpraseodymgelb, ferner Ruß oder Graphit in kleinen Konzentrationen.

Beispiele organischer Pigmente sind Azo-, Azomethin-, Methin-, Anthrachinon-, Indanthron-, Pyranthron-, Flavanthron-, Benzanthron-, Phthalocyanin-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Chinacridon-, Pyrrolopyrrol- oder Chinophthalonpigmente sowie Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen oder 40 Metallsalzen von Azoverbindungen.

Die erfindungsgemäßen Polyolefine können weiterhin auch Füllstoffe enthalten, wie Kaolin, Glimmer, Feldspate, Wollastonit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Kreide, Calcit und Dolomit. Weiterhin können Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Flammschutzmittel, Hitzestabilisatoren, Glasfasern oder Verarbeitungsmittel, welche bei der Verarbeitung von Kunststoffen üblich sind, eingesetzt werden. 45

Das erfindungsgemäße Polyolefin zur Laserbeschriftung kann weiterhin auch als Konzentrat (Masterbatch) hergestellt werden. Es besitzt dann entsprechend höhere Zusätze des erfindungsgemäßen Zuschlagstoffes, die in für Masterbatch üblichen Bereichen von 20 bis 80 Gew% liegen. Dieses Masterbatch wird dann vor der Erzeugung von 50 Formteilen oder Folien mit einem Polyolefin gemischt, so daß die notwendigen erfindungsgemäßen Konzentrationen des Zuschlagstoffes in der Gesamtmenge erreicht werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung laserbeschrifteter Formkörper oder Folien aus dem erfindungsgemäßen Polyolefin oder dem erfindungsgemäßen Masterbatch, das dadurch gekennzeichnet ist, daß entweder aus dem Polyolefin in üblicher Weise ein Formkörper oder eine Folie hergestellt wird oder das erfindungsgemäße Masterbatch in üblicher Weise mit einem Polyolefin ohne Zusatzstoff gemischt wird, bis die beschriebenen Konzentrationen in dem Gemisch erhalten werden und aus diesem Gemisch in üblicher Weise ein Formkörper oder eine Folie hergestellt wird. Anschließend werden die so hergestellten Formkörper oder Folien in einem weiteren Schritt mit Laserstrahlung bestrahlt, wobei die Laserstrahlung durch einen CO₂-Laser erzeugt wird. Es wird auf dem Gegenstand eine nicht-schwarze Beschriftung erzeugt, die bei naturfarbenen Polyolefinen weiß, grau-weiß oder grau 55

ist und bei eingefärbten Polyolefinen im Vergleich zur Farbe des Polyolefins entsprechend aufgehellt ist.

Die Energiestrahlung des verwendeten Lasers liegt bevorzugt im Bereich einer Wellenlänge im fernen Infrarot. In bevorzugter Weise liegt die Energiestrahlung des verwendeten Lasers bei einer Wellenlänge von 9300 nm oder 10600 nm. In bevorzugter Ausführungsform wird ein Laser mit gepulstem Licht verwendet, wobei mit einer Energiedichte auf dem zu bestrahlenden Objekt von 1 bis 10 Joule pro cm², bevorzugt 2,5 bis 8 Joule pro cm² bestrahlt wird. Die Bestrahlung des erfindungsgemäßen Polymermaterials erfolgt in bevorzugter Weise über ein optisches System aus Spiegel, Maske und Linse.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind laserbeschriftete Formkörper oder Folien, hergestellt nach dem oben beschriebenen Verfahren, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusatzstoffe zur Laserbeschriftung von Polyolefinen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich hervorragende Beschriftungen insbesondere auf naturfarbenen Polyolefinen in weiß erzielen. Die Polyolefine können jedoch auch eingefärbt sein mit verschiedenen üblichen Pigmenten oder Farbstoffen. Bei der Laserbeschriftung wird dann im allgemeinen eine Aufhellung des Farbstoffes erzielt, deren Aufhellungsgrad durch die Energiedichte der verwendeten Laserstrahlung beeinflusst werden kann.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß die Zuschlagstoffe im sichtbaren Spektralbereich des Lichtes farblos sind und aufgrund ihrer geringen Konzentration die physikalischen Eigenschaften der Materialien nicht wesentlich verändern. Die erzielten Beschriftungen sind ferner kontrastreich, kantenscharf, abriebfest, lösungsmittelfest, von geringer Eindringtiefe in die Kunststoffoberfläche, auf naturfarbenem Material weiß und auf farbigem Material hell abgetönt oder dunkel abgesetzt. Weiterhin ist die Farbtintensität leicht abstuftbar, da kein störender Effekt überdeckt werden muß. Polyolefine, die mit nicht lasersensiblen, organischen Farbmitteln eingefärbt sind, lassen sich ebenfalls markieren.

Der Einsatz für das erfindungsgemäße Laserbeschriftungsverfahren ist insbesondere vorgesehen für Verpackungen, beispielsweise Getränkekisten oder Kunststoffgetränkeflaschen, Lebensmittelverpackungen, Reinigungsmittelverpackungen, Kosmetikverpackungen, Pharmaverpackungen und andere Verpackungen aus Polyolefinen sowie zur Kennzeichnung von Kunststoffteilen z.B. der Automobilindustrie.

Das erfindungsgemäße Laserbeschriftungsverfahren ist insbesondere vorgesehen für Folienverpackungen aus Polyolefinen, insbesondere für Lebensmittelverpackungen, beispielsweise Folien, die zur Fleischverpackung verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Laserbeschriftungsverfahren kann beispielsweise auch an laufenden Abfüllstraßen im Abfülltakt, zum Beispiel Abpackdaten, Verfallsdaten, Barcodes und andere Daten aufdrucken. Da die erfindungsgemäßen Zuschlagstoffe im sichtbaren Licht keinen farbgebenden Einfluß besitzen, können damit ausgerüstete Formmassen oder Folien mit Farbmitteln beliebig überfärbt werden.

Mit dem Verfahren der Laserbeschriftung werden gegenüber herkömmlichen Verfahren, wie zum Beispiel Siebdruck und Heißprägen erhebliche Vorteile erzielt. Die Vorteile der Laserbeschriftung liegen insbesondere in der Tatsache, daß keine Oberflächenvorbehandlung notwendig ist, wie z.B. Beflammen, Plasmabehandlung, Koronabehandlung oder chemische Vorbehandlung mit Lösungsmitteln. Das Verfahren ist kontaktlos, es lassen sich auch komplizierte und kleine Teile beschriften. Das Verfahren ist sehr flexibel, da der Laserstrahl computergesteuert werden kann. Weiterhin kann mit hoher Geschwindigkeit beschriftet werden, was es insbesondere ermöglicht, auch an laufenden Produktionsanlagen, zum Beispiel Codierungen, Produktions- und Auftragsdaten an der Ware anzubringen. Somit ist eine Integration der Laserbeschriftung in vollautomatische Fertigungsabläufe möglich. Das Verfahren besitzt eine gute Reproduzierbarkeit und niedrige Fertigungskosten. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es erstmals möglich, naturfarbene Polyolefine in hervorragender Qualität weiß, grau-weiß oder grau zu beschriften.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne diese jedoch zu beschränken.

BEISPIELE

Alle Beispiele wurden mit einem CO₂-Laser der Firma Alltec GmbH und Co. KG, Lübeck, durchgeführt.

Das Probenmaterial in Form von Platten wurde zur Beschriftung in den Strahlengang des Lasers eingebracht und dann bei Energiedichten von 1 bis 10 Joule/cm² bestrahlt.

Vergleichsbeispiele 1 bis 9

Es wurde die Laserbeschriftbarkeit von Spritzgußplatten aus verschiedenen Polyolefinen ermittelt. Eingesetzt wurde ein CO₂-Laser bei einer Wellenlänge von 10600 und 9300 nm. Die Ergebnisse wurden wie folgt beurteilt: - - - = keine Reaktion erkennbar, - - = leichte Gravur, - = sehr schwacher Farbumschlag, o = schwacher Farbumschlag, + = mittlere Markierung, ++ = gute Markierung. Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

Nr.	Wellenlänge [nm]	Energiedichte [J/cm ²]	Polyolefin	Zusatzstoff	Konzentration Zusatzstoff [Gew%]	Markierung
V1	10600	3,5	PE klar	-	-	---
V2	10600	3,5	PP klar	-	-	---
V3	10600	3,5	PE farbig	-	-	---
V4	10600	3,5	PP farbig	-	-	---
V5	10600	3,5	PE (perlmutter)	Iriodin [®]	0,1	+
V6	10600	3,5	PE (blau)	Iriodin [®]	0,15	o
V7	10600	7	PE (blau)	Iriodin [®]	0,15	o
V8	9300	3,5	PE (blau)	Iriodin [®]	0,15	--
V9	9300	7	PE (blau)	Iriodin [®]	0,15	-
PE = Polyethylen PP = Polypropylen Iriodin [®] (Merck) beschichteter Glimmer V = Vergleichsbeispiel						

Tabelle 1 zeigt, daß mit CO₂-Lasern bei Polyolefinen ohne Zusatzstoff bei einer Energiedichte von 3,5 oder 7 Joule/cm² keine Beschriftung erzielt werden. Bei Zusatz von Iriodin[®] kommt es zwar teilweise zur Erzeugung einer Beschriftung, jedoch tritt gleichzeitig durch den Zusatzstoff ein Perlmutteffekt auf, der das Aussehen des Polyolefins in unerwünschter Weise verändert.

Beispiele 1 bis 18

Es wurde die Laserbeschriftbarkeit von Spritzgußplatten aus den Polyolefinen gemäß der Erfindung ermittelt. Für die Bestrahlung wurde ein CO₂-Laser der Firma Alltec, Lübeck, eingesetzt. Die verwendete Wellenlänge lag bei 10600 und 9300 nm. Die Impulsdauer betrug 2×10^{-6} s. Die Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle 2 für Spritzgußplatten beschrieben.

Die Ergebnisse wurden wie folgt beurteilt: --- = keine Reaktion erkennbar, -- = leichte Gravur, - = sehr schwacher Farbumschlag, o = schwacher Farbumschlag, + = mittlere Markierung, ++ = gute Markierung. Die Ergebnisse der Versuche zeigen die Tabellen 2 und 3.

Tabelle 2 zeigt Lasermarkierungen bei 10600 nm. Tabelle 3 zeigt die Lasermarkierungen, die bei 9300 nm durchgeführt wurden. Die eingesetzten Konzentrationen an Zusatzstoff betrugen in den Tabellen 2 und 3 jeweils 1,5 Gew%. Das eingesetzte Polyolefin war naturfarben.

Tabelle 2

(Wellenlänge 10600 nm)					
Nr.	Energiedichte (J/cm ²)	eingesetztes Polyolefin	Zusatzstoff	Farbe Markierung	Qualität Markierung
1	3,5	PE (klar)	Nephelinsyenit	grau	++
2	7	PE (klar)	Nephelinsyenit	grau	++
3	7	PE (klar)	SiO ₂ amorph	grauweiß	+
4	7	PE (klar)	Talkum	weiß	++
5	3,5	PE (klar)	Calciumsilikathydrat	weiß	+
6	7	PE (klar)	Calciumsilikathydrat	weiß	++

Tabelle 3

(Wellenlänge 9300 nm)					
Nr.	Energiedichte [J/cm ²]	eingesetztes Polyolefin	Zusatzstoff	Farbe Markierung	Qualität Markierung
7	3,5	PE (klar)	Nephelinsyenit	weiß	++
8	7	PE (klar)	Nephelinsyenit	weiß	++
9	3,5	PE (klar)	calc. Kaolin	weiß	++
10	7	PE (klar)	calc. Kaolin	weiß	++
11	3,5	PE (klar)	SiO ₂ amorph	grauweiß	++
12	7	PE (klar)	SiO ₂ amorph	grauweiß	++
13	3,5	PE (klar)	Cristobalit	grauweiß	++
14	7	PE (klar)	Cristobalit	grauweiß	++
15	3,5	PE (klar)	Diatomeenerde	grau	+
16	7	PE (klar)	Diatomeenerde	grau	++
17	7	PE (klar)	Talkum	weiß	+
18	7	PE (klar)	Mikro-Glaskugeln	weiß	++

Aus den Tabellen 2 und 3 ist ersichtlich, daß mit den verschiedenen Zusatzstoffen gemäß der Erfindung weiße bis grauweiße Markierungen erzeugt werden, deren Kontrastkantenschärfe hervorragend sind.

Beispiele 19 bis 24

Die Laserbeschriftung wurde in derselben Art durchgeführt wie in den Beispielen 1 bis 18. Als Ausgangsmaterial wurden jedoch farbige erfindungsgemäße Polyolefine mit entsprechenden Farbpigmenten verwendet. Die Konzentration des Zusatzstoffes betrug ebenfalls 1,5 Gew%. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4

Nr.	Energiedichte [J/cm ²]	Wellenlänge [nm]	eingesetztes Polyolefin	Zusatzstoff	Farbe Markierung	Qualität Markierung
19	7	10600	PE (blau)	Nephelinsyenit	hellblau	++
20	7	9300	PE (blau)	Nephelinsyenit	hellblau	++
21	3,5	9300	PE (blau)	Cristobalit	hellblau	++
22	7	9300	PE (blau)	Cristobalit	hellblau	++
23	3,5	9300	PE (gelb)	Cristobalit	hellgelb	++
24	7	9300	PE (gelb)	Cristobalit	hellgelb	++

Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß auch eine Lasermarkierung von entsprechenden gefärbten Polyolefinen möglich ist. Hier wird eine Markierung erzielt, die entsprechend heller ist, als das eingefärbte Polymer. Auch hier werden kontrastreiche Kantenschärfe und abriebfeste Markierungen erhalten.

Beispiele 25 bis 34

In diesen Beispielen wurden verschiedene Konzentrationen des Zusatzstoffes eingesetzt und dessen Auswirkung auf die Qualität der Markierung ermittelt. Die Beschriftung wurde wie in den Beispielen 19 bis 24 durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5

Nr.	Energiedichte [J/cm ²]	Wellenlänge [nm]	Zusatzstoff	Konzentration [Gew%]	Qualität Markierung
25	7	10600	Nephelinsyenit	0,5	o
26	7	10600	Nephelinsyenit	1,0	+
27	7	10600	Nephelinsyenit	1,5	++
28	7	10600	Nephelinsyenit	2,0	++
29	7	10600	Nephelinsyenit	3,0	++
30	7	9300	SiO ₂ amorph	0,5	+
31	7	9300	SiO ₂ amorph	1,0	++
32	7	9300	SiO ₂ amorph	1,5	++
33	7	9300	SiO ₂ amorph	2,0	++
34	7	9300	SiO ₂ amorph	3,0	++

Aus Tabelle 5 ist zu erkennen, daß bei Wellenlängen von 10600 und 9300 nm im Konzentrationsbereich zwischen 0,5 und 3,0 Gew% Zusatzstoff hervorragende Markierungsergebnisse erreicht werden.

Beispiele 35 bis 40

Das Probenmaterial in Form von Folien wurde zur Beschriftung in den Strahlengang des Lasers eingebracht und dann bei Energiedichten von 1 bis 10 Joule/cm² bestrahlt.

Als Probekörper wurden aus dem erfindungsgemäßen polymeren Material Folien einer Foliendicke von 100 bis 150 µm hergestellt. Als Polymer hierfür wurde naturfarbendes Polyethylen verwendet. Eingesetzt wurde ein CO₂-Laser bei einer Wellenlänge von 10600 und 9300 nm. Die Impulsdauer betrug 2×10^{-6} s. Die Ergebnisse wurden wie folgt beurteilt: - - - = keine Reaktion erkennbar, - - = leichte Gravur, - = sehr schwacher Farbumschlag, o = schwacher Farbumschlag, + = mittlere Markierung, ++ = gute Markierung. Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tabelle 6.

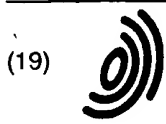
Tabelle 6

Nr.	Energiedichte [J/cm ²]	Wellenlänge [nm]	Zusatzstoff	Konzentration [Gew%]	Farbe Markierung	Qualität Markierung
35	7	10600	Nephelinsyenit	3	grau	++
36	7	10600	Nephelinsyenit	1	grau	++
37	7	10600	SiO ₂ amorph	3	grau-weiß	++
38	3,5	9300	Nephelinsyenit	3	weiß	++
39	3,5	9300	Nephelinsyenit	1	weiß	++
40	3,5	9300	SiO ₂ amorph	3	rein weiß	++

Aus Tabelle 6 ist zu erkennen, daß bei Folien, die aus dem erfindungsgemäßen Polymer hergestellt worden sind, hervorragende Laserbeschriftungen erzielt werden können, insbesondere auch in weiß, wenn beispielsweise amorphes SiO₂ bei einer Wellenlänge von 9300 nm und einer Energiedichte von 3,5 Joule/cm² verwendet wird.

Patentansprüche

- 5 1. Polyolefin zur nicht-schwarzen Laserbeschriftung, enthaltend, bezogen auf die Gesamtmenge, 0,2 bis 10 Gew% eines Zusatzstoffes, ausgewählt aus der Gruppe Silikate und Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 100 µm.
2. Polyolefin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 5 Gew% des Zusatzstoffes enthält.
3. Polyolefin nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 3 Gew% des Zusatzstoffes enthält.
- 10 4. Polyolefin nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin ein Homo- oder Copolymerisat des Ethylens, Propylens oder Butylens ist.
- 5 5. Polyolefin nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Silikate solche enthalten sind, die ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder Aluminium enthalten.
6. Polyolefin nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumdioxid in kristalliner oder amorpher Form enthalten ist.
- 20 7. Polyolefin nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff ausgewählt ist aus der Gruppe Feldspat, calcinierter Kaolin, Kaolin, Nephelinsyenit, Talkum, Calciumsilicathydrat, Kieselsäure, pyrogene oder gefällte Kieselsäure, Cristobalit, Diatomeenerde, Kieselgur, Mikro-Glaskugeln oder Gemischen derselben.
8. Polyolefin nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Färbung des Polyolefins anorganische, organische Pigmente oder polymerlösliche Farbstoffe enthalten sind.
- 25 9. Masterbatch enthaltend den Zusatzstoff gemäß Ansprüchen 1 bis 8 in einer für Masterbatch üblichen Konzentration von 20 bis 80 Gew%.
- 30 10. Verfahren zur Herstellung laserbeschrifteter Formkörper oder Folien aus dem Polyolefin gemäß Ansprüchen 1 bis 8 oder dem Masterbatch gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) entweder aus dem Polyolefin in üblicher Weise ein Formkörper oder eine Folie hergestellt wird,
 - b) oder das Masterbatch nach Anspruch 9 in üblicher Weise mit einem Polyolefin ohne Zusatzstoff zur Laserbeschriftung gemischt wird, bis die in Anspruch 1 bis 3 beschriebenen Konzentrationen in dem Gemisch erhalten werden und aus diesem Gemisch in üblicher Weise ein Formkörper oder eine Folie hergestellt wird,
- 35 und anschließend die gemäß a) oder b) hergestellten Formkörper oder Folien in einem Schritt c) mit Laserstrahlung bestrahlt werden, wobei die Laserstrahlung durch einen CO₂-Laser erzeugt wird und eine nicht-schwarze Beschriftung erzeugt wird.
- 40 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Energiestrahlung des Lasers im fernen IR-Bereich liegt.
- 45 12. Verfahren nach Anspruch 10 bis Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Energiestrahlung des Lasers eine Wellenlänge von 10600 nm oder 9300 nm besitzt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein CO₂-Laser mit gepulstem Licht verwendet wird.
- 50 14. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper oder Folien mit einer Energiedichte von 1 bis 10 Joule/cm² bestrahlt werden.
- 55 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper oder Folien mit einer Energiedichte von 2,5 bis 8 Joule/cm² bestrahlt werden.
16. Laserbeschriftete Formkörper oder Folien hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 10 bis 15.
17. Verwendung der Zusatzstoffe gemäß Ansprüchen 1 bis 3 und 5 bis 7 zur Laserbeschriftung von Polyolefinen.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 754 562 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
14.01.1998 Patentblatt 1998/03

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/36, B41M 5/26**

(43) Veröffentlichungstag A2:
22.01.1997 Patentblatt 1997/04

(21) Anmeldenummer: **96111348.7**

(22) Anmeldetag: **12.07.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE FR NL

(30) Priorität: **17.07.1995 DE 19525958**
17.07.1995 DE 19525960

(71) Anmelder: **Quarzwerte GmbH**
50226 Frechen (DE)

(72) Erfinder:
• **Fenten, Norbert, Dr.**
50189 Elsdorf-Heppendorf (DE)
• **Carl, Dieter**
50354 Hürth (DE)

(74) Vertreter:
Godemeyer, Thomas, Dr.
Hauptstrasse 58
51491 Overath (DE)

(54) **Polyolefin zur Laserbeschriftung, laserbeschriftete Formkörper und Folien und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Polyolefin zur Laserbeschriftung enthaltend, bezogen auf die Gesamtmenge, 0,2 bis 10 Gew% eines Zusatzstoffes, ausgewählt aus der Gruppe Silikate und Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 100 µm. Die Erfindung umfaßt weiterhin ein Masterbatch aus diesem Polyolefin sowie ein Verfahren zur Herstellung laserbeschrifteter Formkörper oder Folien durch Bestrahlung mit einem CO₂-Laser.

EP 0 754 562 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 1348

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 607 597 A (NIPPON KAYAKU KK) * Seite 3, Zeile 29 - Zeile 33; Ansprüche *	1-17	B41M5/36 B41M5/26
X	JP 01 215 589 A (TOYOTA MOTOR CORP; OTHERS: 01) 29. August 1989 * das ganze Dokument *	1, 2	
X	GB 2 107 322 A (METAL BOX CO LTD) * das ganze Dokument *	1-17	
X	EP 0 036 680 A (PHILIPS NV) * das ganze Dokument *	1	
P, X	EP 0 669 365 A (NIPPON KAYAKU KK) * das ganze Dokument *	1-17	
A, D	EP 0 190 997 A (CIBA GEIGY AG) * das ganze Dokument *	1-17	
A	US 5 346 802 A (OHBACHI YOSHINORI ET AL) * Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 33 *	7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18. November 1997	Prüfer Rasschaert, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)